

Doc. 1-1 on ss 3 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Isocyanurate gp. contg. poly-isocyanate(s) prodn. - by polymerising diisocyanate(s) in presence of tert amine(s) and epoxide cpds. and terminating reaction with catalyst poison

Patent Number : JP63260915

International patents classification : C08G-018/02 C07D-251/34 C08G-018/79

• Abstract :

JP63260915 A Isocyanurate gp.-contg. polyisocyanates are produced by polymerising (1) diisocyanates in the presence of (2) tert. amines and (3) epoxide cpds. at below 10 deg.C and terminating the polymerisation with (4) catalyst poisons after the amts. of residual diisocyanate monomers is reduced to below 1 wt.% of the resin solid component.

(1) pref. includes a mixt. of 2,4-tolylene diisocyanate (Cpd. I) and 2,6-tolylene diisocyanate (Cpd. II). (2) pref. includes N,N',N"-tris(dimethylaminopropyl)-hexahydro-syn-triazine (Cpd. III). (3) pref. includes bisphenol A diglycidyl ether (Cpd. IV). In order to prevent colouring of polymers at the time of trimerisation, antioxidants are added, pref. triphenyl phosphite, triethyl phosphite in amts. of 0.05-1.0 wt.% of (1) to the trimerisation system. (4) includes e.g. H2SO4, acetic acid and is used in amts. of 1.0-1.5 times the equivalent for neutralisation of (2).

USE/ADVANTAGE - Used as hardeners for two component type polyurethane paints, as plastic foam, adhesives and elastomers. The polyisocyanates have no colours caused by trimerisation and have good curing velocity.

In an example 200 pts.wt. of a mixt. of 99 wt.% of Cpd. (I) and 1 wt.% of Cpd. (II), 200 pts.wt. of butyl acetate, 0.2 pt.wt. of triphenyl phosphite were charged in a flask, replaced by N2 and cooled to 0 deg.C. The reaction liq. was blended with 0.15 pt.wt. of Cpd. (III), 0.15 pt.wt. of Cpd. (IV) with stirring and isocyanurated at 5 deg.C for 8 hrs. The reaction was terminated with 0.20 pt.wt. of benzoyl chloride. The prod. contained 8.80 wt.% of NCO and had a viscosity of 850 cp/25 deg.C and contained 0.2 wt.% (of resin solid) of unreacted Cpds. (I) and (II). ((Dwg.0/0))

• Publication data :

Patent Family : JP63260915 A 19881027 DW1988-49 7p * AP:

1987JP-0095298 19870420

JP2507415 B2 19960612 DW1996-28 C08G-018/02 5p FD:

Previous Publ. JP63260915 AP: 1987JP-0095298 19870420

Priority n° : 1987JP-0095298 19870420

Covered countries : 1

Publications count : 2

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (MITK) MITSUI TOATSU CHEM INC

• Accession codes :

Accession N° : 1988-349681 [49]

Sec. Acc. n° CPI : C1988-154724

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A01-E02 A02-A A02-

B A05-A01D A05-G01B A05-J02 A10-E

A10-E14 A12-A05C A12-A05F A12-B01K

A12-S03 G02-A02H G03-B02E G03-

B02E2

Derwent Classes : A25 G02 G03

• Update codes :

Basic update code :1988-49

Equiv. update code :1996-28

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-260915

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月27日

C 08 G 18/02
18/79

N D L
N F L

7602-4 J
7602-4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方法

⑯ 特 願 昭62-95298

⑰ 出 願 昭62(1987)4月20日

⑱ 発 明 者 林 耕 造 神奈川県鎌倉市山ノ内1409番地
⑲ 発 明 者 長 谷 山 龍 二 神奈川県横浜市栄区飯島町2882
⑳ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510
㉑ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの
製造方法

2. 特許請求の範囲

1) ジイソシアネートを第3級アミンおよびエポキシ
シド化合物の存在下、10℃以下の温度で重合させ、
残存ジイソシアネートモノマー含有量を樹脂固
形分に対して1重量%以下にした後、触媒毒を加
えて重合反応を停止させることを特徴とするイソ
シアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造方
法。

2) ジイソシアネートが、2,4-トリレンジイソシ
アネートと2,6-トリレンジイソシアネートの混
合物である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3) 第3級アミンが、N,N',N"-トリス(ジメチル
アミノプロピル)-ヘキサヒドロ-sym-トリア
ジンであり、エポキシド化合物がビスフェノール
Aジグリシジルエーテルである特許請求の範囲第1
項に記載の方法。

4) 重合反応時に、酸化防止剤を併存させる特許請
求の範囲第1項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ジイソシアネートの三量化(イソシ
アヌレート化)反応による重合反応によってイソ
シアヌレート基含有ポリイソシアネートを製造す
る新規な方法に関する。

(先行技術)

ジイソシアネートを三量化する方法は公知であ
り、この方法で使用される三量化触媒は多数知ら
れている。例えば、第3級アミン類、ホスフィン
類、アルコキシド類、金属酸化物類、カルボン酸
塩類等が知られている(ポリウレタン・ケミスト
リ・アンド・テクノロジー(Polyurethanes Chemi
stry and Technology)、94頁、1962年)。

通常の製造方法として、ジイソシアネートを適
当な三量化触媒を用いてイソシアネート基の部分
的三量化を行い、そして触媒毒の添加により三量
化反応を停止させた後、未反応ジイソシアネート

を溶剤抽出、薄膜蒸留等により除去し、目的のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを得る方法がとられている。

(発明が解決しようとする問題点)

すなわち、このような方法をとるのは、目的のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート中に未反応ジイソシアネートが多量に残存するとジイソシアネートの有毒性のために好ましくないことと、本来の用途としての二液型ウレタン塗料に用いる場合、塗装後の塗膜物性が不良となるからである。

またこの製造法のように未反応ジイソシアネートの除去工程を加えるのは、蒸気などのユーティリティを大量に消費したり、製造工程が複雑になるので経済的に有利でない。

そこで未反応ジイソシアネートが実質的になくなる(樹脂固形分に対して1重量%以下)まで三量化反応を行おうとすると、生成するイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートのNCO含量が著しく低下し、かつ粘度が著しく高くなる。

的に不利である。又三量化触媒を段階的に添加するのは操作上煩雑となり問題である。

本発明の課題は、三量化反応において、三量化触媒を一括添加するのみで、残存未反応ジイソシアネートが樹脂固形分に対して1重量%以下で、目的の粘度とNCO含有量を有するイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを製造できる方法を提供することである。

また、イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造において、使用する三量化触媒、添加剤、原料ジイソシアネート、ならびに生成したイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート等が、光、熱、系内に存在する微量の水分、酸素等により化学変化を生じるためと推定される黄色の着色の問題についても解決することである。

(問題点を解決するための手段)

このような状況に鑑み、本発明者らは前記のような従来技術の問題点を解決するイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造法について鋭意検討を行った。その結果、①三量化触媒として第

そのため、このような方法で得られる製品の用途は極めて限定され、本来の目的である二液型ウレタン塗料に使用できなくなるという欠点を有している。

したがって、未反応ジイソシアネートを除去する工程が必要でなく、三量化反応のみで目的とするNCO含量と粘度のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの製造法を確立することは、イソシアネート製造業者に課せられた問題であった。

従来、このような問題を解決するためには、反応性の異なる2個のイソシアネート基を有するジイソシアネートを用いてイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート製造するのが通例であった(特開昭60-115566号、英国特許第949,253号、西ドイツ特許出願公告明細書第1,203,792号)。

又、最近では、3種類の三量化触媒を段階的に添加していく方法が提案されている(特開昭62-18417号)。しかしながら、反応性の異なる2個のイソシアネート基を有するジイソシアネートは一般に高価であり、これらを原料に用いるのは経済

3級アミンおよびエポキシド化合物を併存させ10℃以下の温度で、残存ジイソシアネートモノマー含有量が樹脂固形分に対して1重量%以下としたのち、触媒毒を添加して反応を停止させれば、未反応ジイソシアネートの除去の操作を必要とせず目的の粘度とNCO含有量を有するイソシアネート基含有ポリイソシアネートを製造できること、および②三量化反応開始時から反応系内に酸化防止剤を併存させると、三量化反応時又は触媒毒添加後の反応終了後のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの黄色性の着色が、防止できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、ジイソシアネートを第3級アミンおよびエポキシド化合物の併存下、また必要によりさらに酸化防止剤の併存下に、10℃以下の温度でイソシアヌレート化(三量化)反応により重合せしめ、残存ジイソシアネートモノマー含有量を樹脂固形分に対して1重量%以下にした後、触媒毒を加えてイソシアヌレート化(三量化)反応を停止させることを特徴とするイソシアヌレ

上する。

また三量化反応時の着色を防止する目的には、反応開始時より酸化防止剤を添加することがより効果的である。この様な酸化防止剤の例としては、有機磷化合物、フェノール系化合物が挙げられ、好ましい例としては磷系酸化防止剤、特にトリフェニルホスファイト、亜磷酸トリエチル等がある。

酸化防止剤を使用する場合、その使用量は原料ジイソシアネートに対して、0.05~1.0重量%が好ましい。

また触媒毒としては、例えば塩化水素、硫酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、ベンゼンスルホン酸等の酸類、又は塩化ベンゾイル、塩化アセチル等の酸塩化物が好ましい。添加量は第3級アミンを中和させる当量の1.0~1.5倍量が適切である。

本発明方法の反応において、合成物中の残存モノマーの量および合成物の粘度、分子量分布は反応温度により影響を受ける。通常、10℃以下の温

度で反応を実施する。反応温度が高くなると三量化の反応速度が大きくなり、高分子量化が進行する割には残存イソシアネートが減少し難い傾向がある。

反応の実施態様は、特に限定はないが、一般には、反応系内が充分に攪拌可能な反応器に、不活性溶媒の存在下または非存在下に、ジイソシアネートと第3級アミンおよびエポキシド化合物を併存させ、又、必要によりさらに酸化防止剤を併存させて、窒素雰囲気下に反応させる。生成物の粘度、NCO含量が所定の値になるまで、三量化反応を進行させ、その時点で触媒毒を添加して三量化反応を停止させる。

このような本発明によって得られるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートは、例えば、樹脂固形分/不活性溶剤=50/50重量%の場合で、粘度が3,000cps/25℃以下で、残存イソシアネートが樹脂固形分に対して1重量%以下であるものが得られる。

(発明の効果)

本発明の方法によれば、ジイソシアネートを不活性有機溶剤の存在下又は非存在下、第3級アミンおよびエポキシド化合物の混合物の一括添加により、必要により酸化防止剤の存在下、反応温度を10℃以下の条件で、イソシアヌレート化反応(三量化反応)を未反応ジイソシアネートが実質的に存在しなくなるまで継続し、目的の粘度とNCO含量を有するイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを製造できる。

又、酸化防止剤の添加により合成物は三量化反応時の着色が殆どなく、出発原料のジイソシアネートの着色度以上に着色しないものが得られる。

ジイソシアネートの三量化反応における三量化の機構は種々提案されているが、未だ不明な点も多い。特に反応時間が長くなると未反応ジイソシアネートが減少しないにも拘らず多量化が進行し合成物の粘度が上昇するという事実がある。

本発明の方法では、第3級アミン、エポキシド化合物の混合物を用いて反応温度を10℃以下にすることによって多量化(高分子量化)が抑制され

、未反応ジイソシアネートが実質的に存在しなくなるまで三量化反応を継続でき、目的のNCO含有量と粘度を有するイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートが得られる。

本発明の方法により提供されるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートは主に二液型ポリウレタン塗料の硬化剤としての用途に適切であり、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、エポキシポリオール等との二成分配合により使用される。即ち、イソシアネート基と水酸基のウレタン結合生成反応を用いて硬化させることによって塗膜を形成させる。

一般にイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの二液型ウレタン塗料の硬化剤の特徴として硬化速度が速いことが求められているが、本発明の方法で得られるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートは、優れた硬化速度を示す。

又、塗膜形成後の塗膜物性も良好である。

ウレタン塗料以外の用途としてはエラストマー、プラスチックフォーム、接着剤としても有用で

あり、耐熱性、耐水性、耐候性などに優れた性能を有する。

(実施例)

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。

実施例-1

温度計、冷却器、窒素導入管、攪拌羽根付の四つ口フラスコに TDI-100 (2,4-トリレンジイソシアネート99重量%、2,6-トリレンジイソシアネート1重量%からなる混合物) 200重量部、酢酸ブチル 200重量部、トリフェニルホスファイト 0.2重量部を採取した後、反応系内を窒素雰囲気とし、反応液を 0℃に冷却した後、攪拌下、N,N',N"-トリス(ジメチルアミノプロピル)-ヘキサヒドロ-sym- トリアジン を 0.15 重量部、ビスフェノールAジグリシジルエーテル 0.15 重量部を添加し、イソシアヌレート化反応を行った。反応時間は 8 時間、反応中に温度制御をしながら反応液温を常に 5℃に保った。最後に塩化ベンゾイル 0.20 重量部を添加して反応を終了完結させた。反応の

シアネート20重量%からなる混合物) 200重量部、酢酸ブチル 200重量部、トリフェニルホスファイト 0.2重量部を採取した後、反応系内を窒素雰囲気とし、反応液を 0℃に冷却した後、攪拌下、N,N',N"-トリス(ジメチルアミノプロピル)-ヘキサヒドロ-sym- トリアジン を 0.20 重量部、ビスフェノールAジグリシジルエーテル 0.20 重量部を添加し、イソシアヌレート化反応を行った。反応時間は 8 時間、反応中に温度制御をしながら反応液温を常に 5℃に保った。最後に塩化ベンゾイル 0.25 重量部を添加して反応を終了完結させた。分析結果は、NCO含量 8.50 重量%、粘度 970 cps/25℃であった。未反応 TDIは樹脂固形分に対して 0.3重量%、色相はAPHA標準液No30以下であり、原料 TDI-80/20の色相と同等であった。

実施例-3

実施例-1と同様に TDI-65/35トリレンジイソシアネート(2,4-トリレンジイソシアネート65重量%、2,6-トリレンジイソシアネート35重量%からなる混合物) 200重量部、酢酸ブチル 200重量

進行は減少する NCO含量と未反応ジイソシアネートを測定することで確認した。NCO含量は通常の滴定分析で、又未反応ジイソシアネートはガスクロマトグラフ法により求め、またイソシアヌレート結合の生成はイソシアヌレート環のカルボニル基の赤外線吸収スペクトルで1690~1700cm⁻¹付近に明確な吸収が現れることで確認した。又ジイソシアネートの二量体の生成はウレジオン結合のカルボニル基の赤外線吸収スペクトルの吸収が、1780 cm⁻¹付近に明確な吸収で現れるので分析が可能である。

得られた生成物の NCO含量 8.80 重量%、ブルックフィールド型回転粘度計によって求めた粘度は 850cps/25℃であった。ガスクロマトグラフ法による未反応 TDIは樹脂固形分に対して0.2 重量%、色相はAPHA標準液No30以下で原料 TDI-100と同等であった。

実施例-2

実施例-1と同様に TDI-80/20 (2,4-トリレンジイソシアネート80重量%、2,6-トリレンジイソ

部、トリフェニルホスファイト 0.2重量部を採取した後、反応系内を窒素雰囲気とし、反応液を-5℃に冷却した後、攪拌下、N,N',N"-トリス(ジメチルアミノプロピル)-ヘキサヒドロ-sym- トリアジン を 0.30 重量部、ビスフェノールAジグリシジルエーテル 0.30 重量部を添加し、イソシアヌレート化反応を行った。反応時間は10時間、反応中に温度制御をしながら反応液温を常に 3℃に保った。最後に塩化ベンゾイル 0.40 重量部を添加、反応を終了完結させた。分析結果は NCO含量 8.20 重量%、粘度1,200cps/25℃であった。未反応 TDIは樹脂固形分に対して 0.5重量%、色相はAPHA標準液No30以下であり、原料 TDI-65/35の色相と同等であった。

比較例-1

実施例-1と同様にして、TDI-100、200 重量部、酢酸ブチル 200重量部を採取した後、反応系内を窒素雰囲気とし、反応液を40℃に加熱した後、攪拌下、N,N',N"-トリス(ジメチルアミノプロピル)-ヘキサヒドロ-sym- トリアジン を 0.15 重

量部、ビスフェノールAジグリシジルエーテル 0.15 重量部を添加してイソシアヌレート化反応を行った。反応時間は 3 時間、反応中は温度制御を行いながら反応液温を常に 40℃ に保った。最後に塩化ベンゾイル 0.20 重量部を添加、反応を終了完結させた。分析結果は NCO 含量 7.95 重量%、粘度 3,200cps/25℃ であった。ガスクロマトグラフ法による未反応 TDI は樹脂固形分に対して 1.5 重量%、色相は APHA 標準液 No.80 程度になり、原料 TDI-100 に比較し着色度が増加した。

比較例-2

実施例-1 と同様に TDI-80/20、200 重量部、酢酸ブチル 200 重量部、トリフェニルホスファイト 0.2 重量部を採取した後、反応系内を窒素雰囲気とし、反応液を 40℃ に加熱した後、攪拌下、N,N',N''-トリス(ジメチルアミノプロピル)-ヘキサヒドロ-syn- トリアジンを 0.20 重量部、ビスフェノールAジグリシジルエーテル 0.20 重量部を添加し、イソシアヌレート化反応を行った。反応時間は 4 時間、反応中に温度制御をしながら反応

液温を常に 40℃ に保った。最後に塩化ベンゾイル 0.25 重量部を添加して反応を終了完結させた。分析結果は NCO 含量 7.50 重量%、粘度 12,000 cps/25℃ であった。ガスクロマトグラフ法による未反応 TDI は樹脂固形分に対して 2.0 重量%、色相は APHA 標準液 No.50 程度になり原料 TDI-80/20 に比較して着色度が増加した。

比較例-3

実施例-1 と同様に TDI-65/35、200 重量部、酢酸ブチル 200 重量部、トリフェニルホスファイト 0.2 重量部を採取した後、反応系内を窒素雰囲気とし、反応液を 40℃ に加熱した後、攪拌下、N,N',N''-トリス(ジメチルアミノプロピル)-ヘキサヒドロ-syn- トリアジンを 0.30 重量部、ビスフェノールAジグリシジルエーテル 0.30 重量部を添加し、イソシアヌレート化反応を行った。反応時間は 8 時間、反応中に温度制御をしながら反応液温を常に 40℃ に保った。最後に塩化ベンゾイル 0.40 重量部を添加、反応を終了完結させた。分析結果は NCO 含量 7.00 重量%、粘度 85,000cps

/25℃ になり流動が殆どなくなった。未反応 TDI は樹脂固形分に対して 2.5 重量%、色相は APHA 標準液 No.60 程度になり、原料 TDI-65/35 に比較して着色度が増加した。

比較例-4

実施例-2 と同様に TDI-80/20、200 重量部、酢酸ブチル 200 重量部、トリフェニルホスファイト 0.2 重量部を採取した後、ビスフェノールAジグリシジルエーテルを添加しないこと以外は実施例-2 と全く同じ条件でイソシアヌレート化反応を行い、塩化ベンゾイルの添加により反応を終了完結させた。分析結果は NCO 含量 8.90 重量%、粘度 1,100cps/25℃ であった。未反応 TDI は樹脂固形分に対して 1.1 重量%、色相は APHA 標準液 No.70 程度であり原料 TDI-80/20 に比較して着色度が増加した。

実施例 1~3、比較例 1~4 で得られたイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの分析結果、物性値を表-1 に示した。

表-1 得られたイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートの物性値

	原料ジイソシアネート	反応温度 (℃)	NCO含量 (重量%)	未反応ジイソシアネート (重量%)	粘 度 (cps/25℃)	色 相 (APHA No.)
実施例-1	TDI-100	5.0	8.80	0.2	850	< 30
"-2	TDI-80/20	5.0	8.50	0.3	970	< 30
"-3	TDI-65/35	3.0	8.20	0.5	1,200	< 30
比較例-1	TDI-100	40.0	7.95	1.5	3,200	80
"-2	TDI-80/20	40.0	7.50	2.0	12,000	50
"-3	TDI-65/35	40.0	7.00	2.5	85,000	60
"-4	TDI-80/20	5.0	8.90	1.1	1,100	70

(発明の効果)

表-1の結果から判る様に、実施例-1~3は目的とするNCO含量、粘度のものが得られ、三量化反応時の着色も小さい。反応温度が40℃の比較例1~3は粘度が著しく高くなり流動性が小さくなり、使用する際の問題となり、又NCO含量は実施例-1~3に比較して小さく、未反応ジイソシアネートも減少し難く、三量化反応時の着色も大きく、特に比較例-1の様に酸化防止剤無添加のものは著しく着色した。比較例-4は実施例-2の反応条件でビスフェノールAジグリシジルエーテルを除いた系であるが、色相が悪くなり、三量化反応速度が遅くなり、未反応ジイソシアネート量も増加した。

特許出願人 三井東圧化学株式会社